

## (54) BASE COMPOSITION FOR EXTERNAL PREPARATION AND EXTERNAL DRUG COMPOSITION

(11) 1-207246 (A) (43) 21.8.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-30230 (22) 12.2.1988  
 (71) NISSAN CHEM IND LTD (72) YASUNORI MORIMOTO(4)  
 (51) Int. Cl'. A61K47/00,A61K9/06,A61K9/70

 $R_1COOR_2$ 

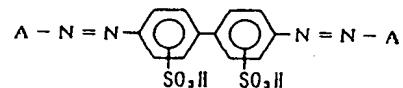
**PURPOSE:** To obtain the title base composition raising percutaneous absorption of drug, containing a fatty acid ester and a higher alcohol and to prepare a drug composition for external use consisting of the title base composition and a drug.

**CONSTITUTION:** The title base composition containing a compound (e.g., isopropyl myristate) shown by formula I ( $R_1$  is 7~18C saturated aliphatic group or an aliphatic group containing 1~3 double bonds at carbons except the  $\alpha$ -position) and a compound (e.g., octyl alcohol) shown by formula II ( $R_3$  is 8~20C saturated aliphatic group or aliphatic group containing 1~3 double bonds at carbons except the  $\alpha$ -position) in the weight ratio of the 1~5:5~1 (preferably 1~3:3~1). 0.5~10wt.% based on the sum of the title base composition is added to a drug component to give a drug composition for external use. The drug composition for external use has extremely raised percutaneous absorption.

 $R_3OH$ 

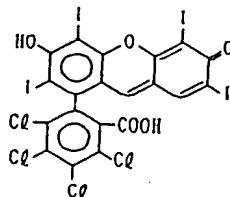
## (54) REAGENT FOR DETECTING AND DIAGNOSING CANCER

(11) 1-207247 (A) (43) 21.8.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-31536 (22) 12.2.1988  
 (71) NAGASE SANGYO K.K. (72) MASAHIRO TATSUTA(1)  
 (51) Int. Cl'. A61K49/00



**PURPOSE:** To obtain a reagent not causing cancers resulting from examination, well coloring, capable of recognizing fine parts, comprising azo dye containing sulfo group or carboxyl, cationic dye or cationic surfactant, nonionic surfactant and water.

**CONSTITUTION:** The title reagent comprising (A) azo dye containing sulfo group or carboxyl, shown by formula I (A is naphthyl, quinolyl or indolyl containing substituent group such as OH or NH<sub>2</sub>) or formula II, (B) at least one selected from cationic dye (e.g., methyl violet) and a cationic surfactant, (C) a nonionic surfactant and (D) water in the weight ratio of 8:20:70. When the cationic dye is used as the composition B, the components A and B are preferably prepared as different solutions. Since the component A has no carcinogenesis in the reagent, there is no fear of occurrence of cancer resulting from examination as a conventional method.



## (54) PRODUCTION OF PROPYLENE LOWER POLYMER

(11) 1-207248 (A) (43) 21.8.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-287112 (22) 12.11.1987 (33) JP (31) 86p.270606 (32) 13.11.1986(3)  
 (71) IDEMITSU KOSAN CO LTD (72) MASAMI WATANABE(2)  
 (51) Int. Cl'. C07C11/02,B01J31/22,C07C2/30,C08F4/642,C08F10/06//C07B61/00

**PURPOSE:** To obtain a lower polymer, by reacting propylene or propylene with another olefin by using a catalyst comprising an alkyl-substituted cyclopentadienyl compound of Zr and/or Hf and a condensation product of an organoaluminum compound and water.

**CONSTITUTION:** In obtaining the title substance by reacting propylene alone or propylene with another olefin by using a catalyst consisting of (A) a transition metal compound component and (B) an organometallic compound component, an alkyl-substituted cyclopentadienyl compound of Zr and/or Hf or the compound and an electron donative compound are used as the component A, a condensation product of an organoaluminum compound and water is utilized as the component B and a lower polymer is obtained in the presence of hydrogen in high selectivity. By the above-mentioned method, a lower polymer which has high industrial utility and 2~10 polymerization degree and contains vinyl group at the end of molecule can be obtained. The title substance is useful as a hydrocarbon raw material and a base material for preparing lubricating oils.

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平1-207248

⑬ Int. Cl. \*

C 07 C 11/02  
 B 01 J 31/22  
 C 07 C 2/30  
 C 08 F 4/642  
 // C 07 B 10/06  
 // C 07 B 61/00

識別記号

M F G  
 3 0 0

府内整理番号

7537-4H  
 Z-8017-4G  
 7537-4H

⑭ 公開 平成1年(1989)8月21日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全14頁)

⑮ 発明の名称 プロピレン系低重合体の製造方法

⑯ 特願 昭62-287112

⑯ 出願 昭62(1987)11月12日

優先権主張

⑯ 昭61(1986)11月13日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 昭61-270606

⑯ 昭61(1986)12月25日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 昭61-314436

⑯ 昭62(1987)3月4日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 昭62-50884

⑯ 昭62(1987)10月2日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 昭62-249364

⑰ 発明者 渡辺 正美

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑰ 発明者 蔵本 正彦

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑰ 発明者 谷 徳行

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑰ 出願人 出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑰ 代理人 弁理士 福村 直樹

## 明細書

## 1. 発明の名称

プロピレン系低重合体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 遷移金属化合物成分と有機金属化合物成分とからなる触媒を用いて、プロピレン単独を、またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとを反応させることによりプロピレン系低重合体を製造する方法において、前記遷移金属化合物成分としてジルコニウムおよび/またはハフニウムのアルキル置換シクロベンタジエニル化合物と電子供与性化合物とを用い、かつ前記有機金属化合物成分として有機アルミニウム化合物と水との縮合生成物を用いることを特徴とするプロピレン系低重合体の製造方法。

(2) 遷移金属化合物成分と有機金属化合物成分とからなる触媒を用いて、プロピレン単独を、またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとを反応させることによりプロピレン系低重合体を製造する方法において、前記遷移金属化合物成

分としてジルコニウムおよび/またはハフニウムのアルキル置換シクロベンタジエニル化合物と電子供与性化合物とを用い、かつ前記有機金属化合物成分として有機アルミニウム化合物と水との縮合生成物を用いることを特徴とするプロピレン系低重合体の製造方法。

(3) 遷移金属化合物成分と有機金属化合物成分とからなる触媒を用いて、プロピレン単独を、またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとを反応させることによりプロピレン系低重合体を製造する方法において、前記遷移金属化合物成分としてジルコニウムおよび/またはハフニウムのアルキル置換シクロベンタジエニル化合物、あるいはジルコニウムおよび/またはハフニウムのアルキル置換シクロベンタジエニル化合物と電子供与性化合物とを用い、かつ前記有機金属化合物成分として有機アルミニウム化合物と水との縮合生成物を用いて、水素の存在下にプロピレンの低重合またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの低重合を行うことを特徴とするプロピ

レン系低重合体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

この発明は、たとえば重合体の原料、調滑油を調製するために使用される基材、化粧品を調製するために使用される基材、種々の化学品の製造原料等に用いられるプロピレン系低重合体を製造する方法に関する。さらに詳しくは、主として重合度が2～10であり、かつ分子末端にビニル基を有するプロピレン低重合体またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの低重合体を高い選択率で製造することができるプロピレン系低重合体の製造方法に関する。

#### 【従来の技術およびその問題点】

一般に、プロピレン系低重合体の製造には、アルカリ金属を含有する固体触媒の他にチーグラー・ナッタ触媒を用いることが知られており、具体的には、ナトリウム・カリウム触媒やニッケル化合物とアルミニウム化合物との組合せからなる触媒あるいはチタン化合物と有機アルミニウム

ることは知られていない。

#### 【前記問題点を解決するための手段】

この発明は前記事情に基いてなされたものである。

すなわち、この発明の目的は、主として重合度が2～10であり、かつ分子末端にビニル基を有するプロピレン低重合体またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの低重合体を高い選択率で製造することができるプロピレン系低重合体の製造方法を提供することである。

この目的を達成するために、この発明者らが幾意検討を重ねた結果、特定の遷移金属化合物成分と特定の有機金属化合物成分とからなる触媒を用いることによって、工業上の有用性が高い分子末端にビニル基を有するプロピレン低重合体またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの低重合体を、高い選択率で効率よく製造することができることを見出し、この発明に到達した。

すなわち、第1の発明の構成は、遷移金属化合物成分と有機金属化合物成分とからなる触媒を用

化合物とからなる触媒を使用してプロピレンの重合を行なう方法が知られている。

しかしながら、これらの製造方法により得られる生成物は、分子末端にビニル基を有する重合体、2-メチルベンテン-2、4-メチルベンテン-2、2,3-ジメチルブテン-2、ヘキセン-2などの二量体を始めとする各種内部オレフィン、さらに2-メチルベンテン-1、2,3-ジメチルブテン-1などの二量体を始めとするビニリデン化合物等の種々の成分の混合物である。

したがって、工業的に有用性が高い分子末端にビニル基を有するプロピレン系低重合体を得るためにには、複雑な分離操作が必要になるほか、末端にビニル基を含有するプロピレン系低重合体の選択率自体が低いという問題があった。

ことに、プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの低重合に関しては従来法が見当らず、たとえば、プロピレンと1-ブテンとから4-メチル-ヘキセン-1を得ることや、プロピレンとヘキセン-1とから4-メチルオクテン-1を得

ることは知られていない。

【前記問題点を解決するための手段】

この発明は前記事情に基いてなされたものである。

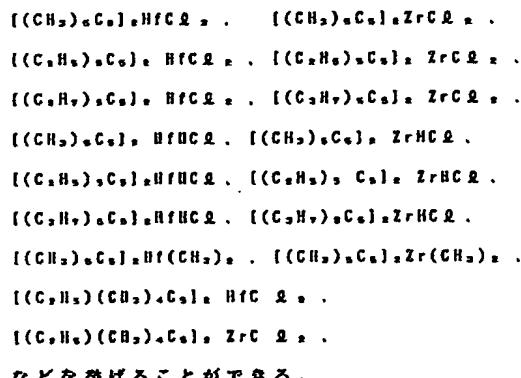
すなわち、この発明の目的は、主として重合度が2～10であり、かつ分子末端にビニル基を有するプロピレン低重合体またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとを反応させることによりプロピレン系低重合体を製造する方法において、前記遷移金属化合物成分としてジルコニウムおよび/またはハフニウムのアルキル置換シクロベンタジエニル化合物を用い、かつ前記有機金属化合物成分として有機アルミニウム化合物と水との縮合生成物を用いることを特徴とするプロピレン系低重合体の製造方法であり。

第2の発明の構成は、遷移金属化合物成分と有機金属化合物成分とからなる触媒を用いて、プロピレン単独を、またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとを反応させることによりプロピレン系低重合体を製造する方法において、前記遷移金属化合物成分としてジルコニウムおよび/またはハフニウムのアルキル置換シクロベンタジエニル化合物と電子供与性化合物とを用い、かつ前記有機金属化合物成分として有機アルミニウム化合物と水との縮合生成物を用いることを特徴とするプロピレン系低重合体の製造方法であり。

第3の発明の構成は、遷移金属化合物成分と有機金属化合物成分とからなる触媒を用いて、プロピレン単独を、またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとを反応させることによりプロピレン系低重合体を製造する方法において、前記遷移金属化合物成分としてジルコニウムおよび/またはハフニウムのアルキル置換シクロペンタジエニル化合物、あるいはジルコニウムおよび/またはハフニウムのアルキル置換シクロペンタジエニル化合物と電子供与性化合物とを用い、かつ前記有機金属化合物成分として有機アルミニウム化合物と水との縮合生成物を用いて、水素の存在下にプロピレンの低重合またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの低重合を行うことを特徴とするプロピレン系低重合体の製造方法である。

ジルコニウムまたはハフニウムの前記アルキル置換シクロペンタジエニル化合物（以下、シクロペンタジエニル化合物と称することがある。）は次式[1]で表わすことができる。

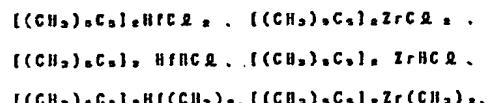
前記式[1]で表わされるアルキル置換シクロペンタジエニル化合物を、さらに具体的に示せば、たとえば



などを挙げることができる。

これらは一種单独で用いることもできるし、二種以上を組合せて用いることもできる。

前記各種のアルキル置換シクロペンタジエニル化合物の中でも、

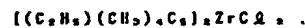


$$(R, C_x)_m \cdot M \cdot X \cdots \quad [1]$$

（ただし、式[1]中、Rは炭素数が1~20であるアルキル基を示し、R, C<sub>x</sub>はアルキル基が置換したシクロペンタジエニル基〔以下、アルキル置換シクロペンタジエニル基と略称する。〕を示し、Mはジルコニウム原子またはハフニウム原子を示し、Xは水素原子、炭素数が1~20であるアルキル基またはハロゲンを示す。また、mは2~4の実数を示す。）

前記式[1]中のRまたはXで示されるアルキル基は炭素数が1~20であり、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、カブリル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、セチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

前記式[1]中のXで示されるハロゲンとしては特に問題はないが、好みいのは塩素である。



などのベンタアルキルシクロペンタジエニル化合物が好ましく、特にハフニウム化合物が好ましい。

この発明で用いることのできる前記電子供与性化合物としては、酸素、窒素、リンあるいは硫黄を含有する有機化合物あるいはオレフィンが挙げられる。具体的にはアミン類、アミド類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、エステル類、エーテル類、チオエーテル類、チオエステル類、酸無水物類、酸アミド類、酸ハイドロキド類、アルデヒド類、有機酸類などが挙げられる。

より具体的には、安息香酸、p-オキシ安息香酸のような芳香族カルボン酸の如き有機酸；無水コハク酸、無水安息香酸、無水p-トルイル酸のような酸無水物；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数が

3～15であるケトン類：アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数が2～15であるアルデヒド類：ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、醋酸エチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、ビバリン酸エチル、マレイン酸ジメチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイド酸メチル、トルイド酸エチル、トルイド酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 $\rho$ -ブロトキシ安息香酸エチル、 $\alpha$ -クロル安息香酸エチル、ナフトエ酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、クマリン、フタリ

$\text{PO}(\text{OR}')$ 、または

$\text{PR}'$ 。

(ただし、式中 $\text{R}'$ は脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子あるいは水素原子を表わす。)で表わされるリン酸またはアリン酸エステル類、ホスフィン類が挙げられる。具体的にはリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、ジフェニルリン酸クロリド、フェニルリン酸ジクロリドなどのリン酸エステルあるいはそのハライド、亜リン酸メチル、亜リン酸エチル、亜リン酸ブチル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリ-2、4-ジーサー-1-ブチルフェニル、ジフェニル亜リン酸クロリド、フェニル亜リン酸ジクロリドなどの亜リン酸エステルあるいはそのハライド、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、ジフェニルジクロロホスフィンなどのホスフィン類等が挙げられる。

このうち好ましいのは、エステル類、エーテル

類、炭酸エチレンなどの炭素数が2～18であるエステル類：アセチルクロリド、ベンジルクロリド、トルイド酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数が2～15である酸ハライド類：メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、 $\alpha$ -ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールブチルエーテルなどの炭素数が2～20であるエーテル類：酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイド酸アミドなどの酸アミド類：トリブチルアミン、 $N,N'$ -ジメチルビペラジン、トリベンジルアミン、アニリン、ビリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；テトラメチル尿素、ニトロベンゼン、リチウムブチレート、ビペリジン、トルイジンなどを例示することができる。

また、リン化合物としては、一般式

類、ケトン類、アミン類、リン化合物などである。とりわけ、芳香族カルボン酸のアルキルエステル、安息香酸、 $\rho$ -メトキシ安息香酸、 $\rho$ -エトキシ安息香酸、トルイド酸の如き芳香族カルボン酸の炭素数1～4のアルキルエステルが好ましく、またベンゾキノンのような芳香族ケトン、無水安息香酸のような芳香族カルボン酸無水物、エチレングリコールブチルエーテルのようなエーテル、ビペリジン、トルイジンのような含窒素化合物なども好ましい。

前記アルキル置換シクロベンタジエニル化合物と前記電子供与性化合物とは、これらを混合することによって、反応し、その反応生成物を得られる。上記反応生成物は、前記アルキル置換シクロベンタジエニル化合物に前記電子供与性化合物が配位した配位化合物と推定される。

前記アルキル置換シクロベンタジエニル化合物[(a)とする。]と前記電子供与性化合物[(b)とする。]との割合(b)/(a)は、モル比で通常、0.1～10、好ましくは0.5～2である。

前記有機アルミニウム化合物としては、一般式



で表わされるものが広く用いられる。

ここで、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はシクロアルキル基、アリール基または炭素数1～10、好ましくは炭素数が1～5であるアルキル基であり、Yは水素原子、塩素、臭素などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基を示す。

前記一般式で示される有機アルミニウム化合物としては、たとえば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリアミルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトライアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、オクチルアルミニウムモノクロ

ジエニル化合物と前記有機アルミニウム化合物および水の総合生成物とから得られる触媒の存在下に、プロピレン单独を、またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとを重合させることによって、高い選択性でプロピレン系低重合体を製造することができる。

有機アルミニウム化合物と水との総合反応により、一般にアルミノキサンが生成することが知られているが、反応させる水については特に制限はなく、当該アルミノキサンの生成を妨げない限り、若干の不純物を含むものであってもよい。また、反応させる水としては直接に反応させる他に、たとえば含水塩中の結晶水を用いることもできる。

前記有機アルミニウム化合物と前記水とを総合させて得られるアルミノキサンとしては、たとえばメチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、イソブロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、アミルアルミノキサン等が挙げ

リド等のジアルキルアルミニウムモノハライド；エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジメチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシドが挙げられる。

この発明では、少なくとも一種のトライアルキルアルミニウムを含有すれば、前記各種の有機アルミニウム化合物の一種单独を使用することができるし、また、その二種以上を併用することもできる。

また、必須成分とする前記各種の有機アルミニウム化合物の中でも、一般式



(ただし、 $R^3$ は炭素数が1～5であるアルキル基を表わす。)

で示されるトライアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどが好ましい。

第1の発明の方法においては、ジルコニウムまたはハフニウムの前記アルキル置換シクロペンタ

られる。

この有機アルミニウム化合物と水との総合生成物は、その分子量に制限はなく、また調製方法にも特に限定はない。たとえば、低重合反応帯域で前記有機アルミニウム化合物と水とを総合させても良いし、また低重合反応帯域に供給する以前に有機アルミニウム化合物と水とを反応調製しても良い。さらに、得られる総合生成物を固体担体に担持させて使用しても良いし、総合生成物に他の有機アルミニウム化合物を併存させても良い。

前記アルキル置換シクロペンタジエニル化合物あるいは前記アルキル置換シクロペンタジエニル化合物と前記電子供与性化合物との反応生成物と前記有機アルミニウム化合物および水の総合生成物とを反応させる際の配合比は、通常、アルミニウム原子／ジルコニウム原子またはハフニウム原子比で10～5,000となるように調整するのが好ましい。

前記プロピレンは、たとえば石油のクラッキングガス、天然ガスの分留により得られるものを用

いることができる。

前記プロピレン以外のオレフィンとしては特に制限はないが、通常、炭素数2~16、好ましくは2~8程度のα-オレフィン、特に末端ビニル基含有オレフィンなどを好適に用いることができる。

好適に用いることのできるα-オレフィンとしては、たとえばエチレン、1-ブテン、1-ベンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、4-メチル-1-ベンテン、キオヘキセン、ビニルシクロヘキサン、4-ビニルシクロヘキセンなどが挙げられる。

これらの中でも、特に好ましいのはエチレン、1-ブテン、1-ベンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンである。

うことができる。

反応温度に関し、さらに説明すると、反応温度が低いと、重合度の高いものが生成し易く、逆に反応温度が高い場合には2量体、3量体等の低重合度のものが得られるので所望する生成物に応じて反応温度を適宜に決定すれば良い。但し、0~100℃の範囲を逸脱すると触媒の活性が低下することがある。

前記プロピレン単独の低重合反応またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの低重合反応においては溶媒を使用することができる。

前記溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メシチレン、ナフタレン、テトラリン、ブチルベンゼン、ローリメン、シクロヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼン、ベンチルベンゼン、ジベンチルベンゼン、ドデシルベンゼン、ビフェニル等の芳香族炭化水素；2-メチルブタン、ヘキサン、2-メチルベンゼン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、2,2,3-

前記プロピレン以外のオレフィンは、1種单独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

前記プロピレンと前記プロピレン以外のオレフィンとの使用割合については特に制限はない。(プロピレン)：(プロピレン以外のオレフィン)の値を適宜に選択することによって、生成物のプロピレン系低重合体の組成などを調節することができる。ここで、末端ビニル化合物の選択率を高めるためには、前記プロピレン以外のオレフィンに対して、前記プロピレンの比率を高めることが望ましい。

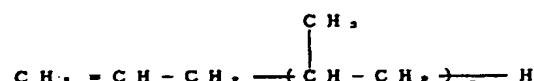
前記プロピレン以外のオレフィンは、反応系にそれぞれ別途に供給してもよいし、あるいは平均混合して供給してもよい。

前記プロピレン単独の低重合体またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの低重合反応につき、その反応温度は特に制限はないが、通常、0~100℃、好ましくは20~80℃であり、任意の圧力、たとえば10kg/cm<sup>2</sup>G以下の低圧で、あるいは所望により常圧下で前記低重合反応を行な

トリメチルベンタン、イソオクタン、ノナン、2,2,5-トリメチルヘキサン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素；その他シクロベンタン、メチルシクロベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリニ等の脂環族炭化水素；石油エーテル、石油ベンジン、石油ナフサ、リグロイン、工業ガソリン、ケロシン等を挙げることができる。

重合形式としては、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法などのいずれであってもよいが、触媒活性の観点からは溶液重合法が好ましい。

この発明のプロピレン系低重合体の製造方法によると、主として次の一般式



(ただし、式中、qは1~9の実数を示す。)で表わされる分子末端にビニル基を有するプロピレンの低重合体の混合物を、簡易かつ温和な条件下、高い選択率で得ることができる。

この発明者がさらに検討したところによると、前記プロピレン単独を、またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとを低重合させるに際し、前記反応条件において、水素を存在させると、重合活性が向上し、また意外なことに、重合反応中に水素を存在させてもオレフィンの水素添加反応が生じずに、オレフィンの選択性を低下させることなく、オレフィンの転化率の向上を図ることができることを見出した。

すなわち、第3の発明の方法においては、ジルコニウムまたはハフニウムの前記アルキル置換シクロペンタジエニル化合物と前記有機アルミニウム化合物および水の総合生成物とから得られる触媒と水素との存在下に、プロピレン単独を、またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとを重合させることによって、高い選択性でプロピレン系低重合体を製造することができる。

前記水素は、たとえば水性ガスの変性、石油精のガス化、石炭の完全ガス化、天然ガスなどの変性により得られるものを用いることができる。

前記水素は、たとえば水性ガスの変性、石油精のガス化、石炭の完全ガス化、天然ガスなどの変性により得られるものを用いることができる。

得られた反応溶液から硫酸銅を離別し、トルエンを留去することによりメチルアルミニノキサン 12.4 gを得た。ここで、得られたメチルアルミニノキサンは、ベンゼンの凝固点降下法によって測定した分子量が 721 であった。

#### ②プロピレンの低重合

内容積 1 l のオートクレーブに、トルエン 400 ml、前記①で得られたメチルアルミニノキサンをアルミニウム当量で 6 ミリモル、およびビス(ベンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド 0.01 ミリモルを順次加え、50°C に昇温した。

次いで、オートクレーブ中に、プロピレンを逐次的に導入して、プロピレン分圧を 6 kg/cm<sup>2</sup>G に保持しつつ、50°C で 4 時間、反応させた。

反応終了後、生成物を 3 規定の塩酸 150 ml を用いて脱灰し、プロピレン系低重合体の混合物

前記水素の使用量は任意であるが、通常、原料プロピレンに対して 1 ~ 100 モル% であり、5 ~ 20 モル% の範囲内で用いるのが好ましい。

この発明の方法により得られるプロピレン系低重合体の種類や割合は、用いるプロピレン以外のオレフィンの種類、このオレフィンとプロピレンとの使用割合、反応条件などによって様々に調節することができる。

この発明の方法により得ることのできるプロピレン低重合体またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの低重合体は、様々な化学合成原料、ポリマー原料、潤滑油基材、化粧料基材等に適宜に利用することができる。

#### 【実施例】

次に、この発明の実施例および比較例を示して、この発明についてさらに詳しく説明する。

#### (実施例 1)

##### ①アルミニウム触媒成分の調製

反応容器中に、トルエン 200 ml を入れ、さらにトリメチルアルミニウム 47.4 ml (492 ミリモル)

30.3 g を得た。

得られたプロピレン系低重合体の混合物を分析した結果、二量体が 4.7 %、三量体が 1.8 %、四量体以上の低重合体が 23.8 % であり、平均重合度は 4.6 であった。

また、得られたプロピレン系低重合体の混合物につき、赤外線吸収スペクトル分析および<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz) スペクトル分析を行なった結果、分子末端にビニル基を有するプロピレン系低重合体 (吸収ピーク: 1640 cm<sup>-1</sup>, 994 cm<sup>-1</sup>, 912 cm<sup>-1</sup>) の含有割合が 92%、分子末端にピニリデン基を有するプロピレン系低重合体 (吸収ピーク: 884 cm<sup>-1</sup>) の含有割合が 8 % であった。

さらに、二量体について分析した結果、4-メチル-1-ベンテン-1-が主成分であり、その選択性は 98% であった。

結果を第 1 表に示す。

#### (実施例 2 ~ 15)

前記実施例 1において、触媒成分および重合温度を第 1 表に示したように変えたほかは、前記実

施例1と同様にして実施した。

結果を第1表に示す。

(実施例16)

前記実施例1において、ビス(ペントメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに代えて、ビス(ペントメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドを用い、重合溶媒としてトルエンに代えてヘキサンを使用したほかは、前記実施例1と同様にして実施した。

結果を第1表に示す。

(実施例17)

前記実施例1において、ビス(ペントメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド0.01ミリモルに代えて、ビス(ペントメチルシクロベンタジエニル)ハフニウムジクロリドと安息香酸エチルとを等モルづつ反応させて得られた反応生成物をハフニウム原子として0.01ミリモル用いたほかは、前記実施例1と同様にして実施した。

結果を第1表に示す。

する有機アルミニウム化合物としてメチルアルミニオキサンに代えてメチルアルミニオキサン6ミリモル(アルミニウム当量)とトリメチルアルミニウム6ミリモルとの混合物を使用したほかは、前記実施例1と同様にして実施した。

結果を第1表に示す。

(実施例20)

前記実施例1において、ビス(ペントメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに代えて、ビス(カーブチルテトラメチルシクロベンタジエニル)ハフニウムジクロリドを用い、反応温度を50°Cから55°Cに変え、反応時間を4時間から2時間に変えるとともに水素を水素分圧1kg/cm<sup>2</sup>Gで導入したほかは、前記実施例1と同様にして実施した。

結果を第1表に示す。

なお、ビス(カーブチルテトラメチルシクロベンタジエニル)ハフニウムジクロリドは次のようにして調製した。

(実施例18)

内容積1ℓのオートクレーブに、トルエン400mℓおよびトリメチルアルミニウム6ミリモルを入れ、次いで水3.9ミリモルを入れ、10分間反応させた。

次に、ビス(ペントメチルシクロベンタジエニル)ハフニウムジクロリド0.01ミリモルを加え、50°Cに昇温した。

その後、オートクレーブ中に、プロピレンを逐級的に導入して、プロピレン分圧を8kg/cm<sup>2</sup>Gに保持しつつ、50°Cで4時間反応させて、プロピレン系低量合体を得た。

反応後の処理は、前記実施例1の②と同様にして行った。

結果を第1表に示す。

(実施例19)

前記実施例1において、ビス(ペントメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに代えて、ビス(ペントメチルシクロベンタジエニル)ハフニウムジクロリドを用い、重合時に使用

遷移金属化合物の調製

2,3,4,5-テトラメチル-2-シクロペンテン-1-オン15g(77.7ミリモル)とカーブチルリチウム116.6ミリモルとを100mℓエーテル溶媒中、アルゴン気流下に温度-50°Cの条件下で3時間反応させて反応溶液を得た。

得られた反応溶液に蒸留水100mℓを加え、エーテル層を分取した。

一方、水層をエーテルで抽出し、上記の分取したエーテルと合わせてエバボレーターによりエーテルを除去した。

得られた液体をベンゼン200mℓ中で、p-トルエンスルホン酸1gと共に2時間還流して脱水し、ベンゼン溶被中よりカーブチルテトラメチルシクロベンタジエン9.7g(57.5ミリモル、収率74%)を得た。

次に、このカーブチルテトラメチルシクロベンタジエン7g(42ミリモル)とカーブチルリチウム69ミリモルとをp-キシレン90mℓに加え、温度-10°Cの条件下に混和し、室温に戻した

後、2時間反応させた。

その後、上澄液をヘキサンで置換し、四塩化ハフニウム 3.2g (10ミリモル) を添加してから、還流下で2時間反応させた。

得られた反応スラリーをアルゴン気流下で通過し、固体成分をp-キシレンにより洗浄して、この洗浄液を総合とともに濃縮した。

濃縮された反応生成物にヘキサン100mLを加え、再度、通過を行って濁液を分取した。

この濁液を濃縮した後、温度-50°Cの条件下に結晶を析出させた。

次いで、析出した固体成分を分離してから、ヘキサン浴槽中で、温度-50°Cの条件下に再結晶させた。

得られた固体成分を分離してから乾燥を行って生成物 1.2g (収率 24%)を得た。

この生成物につき、<sup>1</sup>H NMR (270MHz)スペクトル分析および元素分析を行ったところ、この生成物はビス(ニアーブチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドであることを確認

結果を第1表に示す。

なお、(ニアーブチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドは前記実施例20における遷移金属化合物の調製において、四塩化ハフニウムに代えて四塩化ジルコニウムを用いたほかは前記実施例20における遷移金属化合物の調製と同様にして調製した。

#### (比較例1)

前記実施例1において、ビス(ベンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに代えて、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを用いたほかは前記実施例1と同様にしてプロピレン系低重合体を得た。

結果を第1表に示す。

#### (比較例2)

前記比較例1において、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに代えて、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドを用いたほかは前記比較例1と同様にしてプロピレン系低重合体を得た。

した。

#### (実施例21)

前記実施例20において、(ニアーブチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドに代えて、ビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドを用いたほかは、前記実施例20と同様にして実施した。

結果を第1表に示す。

なお、ビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドは前記実施例19における遷移金属化合物の調製において、ニアーブチルリチウムに代えてエチルリチウムを用いたほかは前記実施例20における遷移金属化合物の調製と同様にして調製した。

#### (実施例22)

前記実施例20において、(ニアーブチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドに代えて、(ニアーブチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを用いたほかは、前記実施例20と同様にして実施した。

結果を第1表に示す。

#### (比較例3)

前記比較例1において、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに代えて、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリドを用いたほかは前記比較例1と同様にしてプロピレン系低重合体を得た。

結果を第1表に示す。

(本頁、以下余白)

第 1 表

	遷移金属化合物	ミリモル	有機金属化合物	ミリモル	温度(℃)	時間(h)	全収量(g)	二重合体(%)	三重合体(%)	選擇率(%)	選擇率(%)	重合率
実施例1	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	50	4	30.3	4.7	1.8	92/8	98	4.6
実施例2	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0.05	メチルアルミニウム	6	50	4	91.0	9.3	10.0	92/8	98	4.4
実施例3	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	20	4	36.9	0	1.0	92/8	—	18.1
実施例4	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	80	4	16.8	11.6	1.9	90/10	90	2.5
実施例5	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> ZrHCl	0.01	メチルアルミニウム	6	50	4	13.8	2.2	0.5	92/8	98	4.8
実施例6	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> ZrHCl	0.01	メチルアルミニウム	6	80	4	7.5	6.6	算跡	90/10	90	2.3
実施例7	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	20	4	78.8	4.8	9.0	97/3	100	7.1
実施例8	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.05	メチルアルミニウム	6	50	4	148.2	54.1	42.0	98/2	100	3.1
実施例9	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	50	4	61.2	27.0	13.9	98/2	100	3.3
実施例10	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	1.2	50	4	176.8	64.0	39.5	98/2	100	3.5
実施例11	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	80	4	17.1	15.4	1.4	95/5	96	2.2
実施例12	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	50	4	26.7	12.9	8.8	98/2	100	1.3
実施例13	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	80	4	14.6	13.3	1.2	95/5	96	2.2
実施例14	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	50	1	56.0	25.3	17.1	98/2	100	2.9
実施例15	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	80	4	73.4	28.6	25.4	98/2	100	2.2
実施例16	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	50	4	85.1	25.8	27.9	98/2	100	3.3
実施例17	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	50	4	170.2	51.1	52.8	98/2	100	3.3
実施例18	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	トリメチルアルミニウム	1.2	50	4	14.0	5.9	4.0	98/2	100	2.2
実施例19	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	トリメチルアルミニウム	6	50	4	141.9	44.2	34.8	98/2	100	2.9
実施例20	[(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	55	2	128.0	51.2	30.7	98/2	99	—
実施例21	[(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	55	2	156.0	59.3	40.6	98/2	99	—
実施例22	[(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	55	2	81.0	10.0	10.0	98/2	98	—
比較例1	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	50	4	90.1	0.0	0.0	—	—	41.9
比較例2	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	50	4	21.3	0.0	0.0	—	—	233.8
比較例3	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム	6	50	4	0.5	0.0	0.0	—	—	1355

\* 1 : 分子末端にビニル基を有するプロピレン低重合体。

\* 2 : 分子末端にビニリデン基を有するプロピレン低重合体。\* 3 : 溶媒としてヘキサンを使用。

\* 4 : アルミニウム当量でのミリモル。

## (実施例23)

## ①アルミニウム触媒成分の調製

前記実施例1の①と同様にしてアルミニウム触媒成分を調製した。

## ②プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの低重合

内容積1ℓのオートクレーブに、トルエン400mℓ、前記①で得られたメチルアルミニノキサンをアルミニウム当量で6ミリモル、およびビス(ベンタメチルシクロヘンタジエニル)ハフニウムジクロリド0.01ミリモルを順次加え、50℃に昇温した。

次いで、オートクレーブ中に、1-ブテン20gおよびプロピレンを導入して、プロピレン分圧を2kg/cm<sup>2</sup>Gに保持しつつ、密閉系において温度50℃の条件下に4時間、反応させた。

反応終了後、生成物を3恒定の塩酸150mℓを用いて脱灰し、オリゴマー16.7gを得た。

得られたオリゴマーにつき、<sup>1</sup>H-NMR(270MHz)スペクトル分析を行なった結果、分子末端にビニル

基を有する低重合体の含有割合が79%、分子末端にビニリデン基を有する重合体の含有割合が21%であった。

結果を第2表に示す。

## (実施例24)

前記実施例23において、1-ブテンの使用量を20gから40gに変え、プロピレン分圧を2kg/cm<sup>2</sup>Gから5kg/cm<sup>2</sup>Gに変えるとともに、水素を水素分圧1kg/cm<sup>2</sup>Gで導入したほかは、前記実施例23と同様にして実施した。

結果を第2表に示す。

## (実施例25)

前記実施例23において、プロピレン分圧を2kg/cm<sup>2</sup>Gから6.5kg/cm<sup>2</sup>Gに変えるとともに、全圧を8kg/cm<sup>2</sup>Gに維持するように、プロピレンを連続的に導入したほかは、前記実施例23と同様にして実施した。

結果を第2表に示す。

## (実施例26)

前記実施例23において、1-ブテン20gに代えて1-ヘキセン40gを用いるとともに、プロピレン分圧を2kg/cm<sup>2</sup>Gから3kg/cm<sup>2</sup>Gに変えたほかは、前記実施例23と同様にして実施した。

結果を第2表に示す。

## (実施例27)

前記実施例23において、1-ブテン20gに代えて1-ヘキセン34gを用いるとともに、プロピレン分圧を2kg/cm<sup>2</sup>Gから3kg/cm<sup>2</sup>Gに変えたほかは、前記実施例23と同様にして実施した。

結果を第2表に示す。

## (実施例28)

前記実施例23において、1-ブテン20gに代えて1-ヘキセン40gを用い、プロピレン分圧を2kg/cm<sup>2</sup>Gから1kg/cm<sup>2</sup>Gに変え、水素を水素分圧7kg/cm<sup>2</sup>Gで導入するとともに、全圧が9kg/cm<sup>2</sup>Gになるように、プロピレンを連続的に導入したほかは、前記実施例23と同様にして実施した。

結果を第2表に示す。

## (実施例29)

前記実施例23において、ビス(ペントメチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロリドに代えて、ビス(ペントメチルシクロペントジエニル)ハフニウムモノクロルハイドライドを用いたほかは前記実施例23と同様にして実施した。

結果を第2表に示す。

## (実施例30)

前記実施例23において、ビス(ペントメチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロリドに代えて、ビス(ペントメチルシクロペントジエニル)ジルコニウムトリクロリドを用いたほかは前記実施例23と同様にして実施した。

結果を第2表に示す。

(本頁、以下余白)

第2表

	反応形式 ※1	遷移金属化合物	プロピレン分圧 Kg/cm <sup>2</sup> G	水素分圧 Kg/cm <sup>2</sup> G	オレフィン種	オレフィン量 g	低重合体収量 g	プロピレン二量体 g	選択率 ※2/※3	共二量体 g	選択率 ※4/※5
実施例23	A	$[(\text{CH}_2)_5\text{C}_6]_2\text{HfCl}_2$	2	0	ブテン-1	20	13.6	5.2	84/16	3.1	79/21
実施例24	A	$[(\text{CH}_2)_5\text{C}_6]_2\text{HfCl}_2$	5	1	ブテン-1	40	55.0	12.0	90/10	5.4※6	78/22
実施例25	B	$[(\text{CH}_2)_5\text{C}_6]_2\text{HfCl}_2$	6.5	1	ブテン-1	40	194.8	45.5	99/1	7.8※6	93/7
実施例26	A	$[(\text{CH}_2)_5\text{C}_6]_2\text{HfCl}_2$	3	0	ベンテン-1	40	30.5	6.5	84/16	3.2※7	80/20
実施例27	A	$[(\text{CH}_2)_5\text{C}_6]_2\text{HfCl}_2$	3	0	ヘキセン-1	34	29.7	7.3	85/15	3.5※8	63/17
実施例28	B	$[(\text{CH}_2)_5\text{C}_6]_2\text{HfCl}_2$	1	7	ヘキセン-1	40	247.1	62.2	99/1	3.5※8	94/6
実施例29	A	$[(\text{CH}_2)_5\text{C}_6]_2\text{HfCl}$	2	0	ブテン-1	20	7.3	2.4	85/15	1.4※6	80/20
実施例30	A	$[(\text{CH}_2)_5\text{C}_6]_2\text{ZrCl}_2$	2	0	ブテン-1	20	16.1	2.2	80/20	1.1※6	71/29

※1 反応形式 A:密閉系、B:全圧一定、プロピレン連続導入、

※4 分子末端にビニル基を有する低重合体、

※6 4-メチルヘキセン-1、

※2 4-メチルベンテン-1、※3 2-メチルベンテン-1、

※5 分子末端にビニリデン基を有する低重合体、

※7 4-メチルヘプテン-1、※8 4-メチルオクテン-1、

## (実施例31)

内容積1ℓのオートクレーブに、トルエン400mℓ、前記実施例1の①で得られたメチルアルミニノキサンをアルミニウム当量で6ミリモル、およびビス(ベンタメチルシクロペニタジエニル)ハフニウムジクロリド0.01ミリモルを順次加え、50℃に昇温した。

次いで、オートクレーブ中に、水素を水素分圧が1kg/cm<sup>2</sup>Gになるように導入し、さらにプロピレンを逐級的に導入して、プロピレン分圧を8kg/cm<sup>2</sup>Gに保持しつつ、温度50℃の条件下に4時間、反応させた。

反応終了後、生成物を3規定の塩酸150mℓを用いて脱炭し、プロピレン系低重合体の混合物181.1gを得た。

得られたプロピレン系低重合体の混合物を分析した結果、二量体が64.7g、三量体が58.7g、四量体以上の低重合体が58.3gであり、平均重合度は3.1であった。

また、得られたプロピレン系低重合体の混合物

## (実施例32)

前記実施例31において、メチルアルミニノキサン6ミリモル(アルミニウム当量)に代えてメチルアルミニノキサン8ミリモル(アルミニウム当量)とトリメチルアルミニウム6ミリモルとの混合物を用い、重合時間を8時間から12時間に変えたほかは前記実施例31と同様にして実施した。

結果を第3表に示す。

## (実施例34~38)

前記実施例31において、水素分圧、重合温度および重合時間を第3表に示したように変えたほかは前記実施例31と同様にして実施した。

結果を第3表に示す。

## (実施例39)

前記実施例31において、トルエンに代えてヘキサンを用いたほかは前記実施例31と同様にして実施した。

結果を第3表に示す。

につき、赤外線吸収スペクトル分析および'H-NMR(270MHz.)スペクトル分析を行なった結果、分子末端にビニル基を有するプロピレン系低重合体(吸収ピーク: 1640cm<sup>-1</sup>, 994 cm<sup>-1</sup>, 912 cm<sup>-1</sup>)の含有割合が98%、分子末端にビニリデン基を有するプロピレン系低重合体(吸収ピーク: 884cm<sup>-1</sup>)の含有割合が2%であった。

さらに、二量体について分析した結果、4-メチル-1-ベンテン-1が主成分であり、その選択率は99%であった。

結果を第3表に示す。

## (実施例32)

前記実施例31において、トルエンの使用量を400mℓから200mℓに変え、ビス(ベンタメチルシクロペニタジエニル)ハフニウムジクロリドの使用量を0.01ミリモルから0.005ミリモルに変えるとともに、重合時間を4時間から8時間に変えたほかは前記実施例31と同様にして実施した。

結果を第3表に示す。

## (実施例40)

前記実施例31において、ビス(ベンタメチルシクロペニタジエニル)ハフニウムジクロリドに代えてビス(ベンタメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリドを用いたほかは前記実施例31と同様にして実施した。

結果を第3表に示す。

(本頁、以下余白)

第3表

	遷移金属化合物	ミリモル	有機金属化合物	活性 *3	ガビン 分圧 (kg/cm <sup>2</sup> G)	水素分圧 (kg/cm <sup>2</sup> G)	温 度 (°C)	時間 (Hr)	全収量 (g)	二量体 (g)	三量体 (g)	選択率(%) (#1/#2)	選択率(%) (#4-MP-1)*4
実施例31	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> I] <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム/キサン	6	8	1	50	4	181.7	64.7	58.7	98/2	99
実施例32	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> I] <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	0.005	メチルアルミニウム/キサン	6	8	1	50	8	314.0	76.4	70.2	98/2	99
実施例33	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> I] <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	0.005	メチルアルミニウム/キサン トリメチルアルミニウム	6 6	8	1	50	12	329.0	81.4	80.8	98/2	99
実施例34	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> I] <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム/キサン	6	7	2	50	1	151.3	47.3	41.0	98/2	99
実施例35	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> I] <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム/キサン	6	6	3	50	1	141.2	42.5	36.3	98/2	99
実施例36	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> I] <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム/キサン	6	5	4	50	1	136.3	44.1	37.9	98/2	98
実施例37	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> I] <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム/キサン	6	8	1	50	1	88.8	27.8	27.3	98/2	99
実施例38	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> I] <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム/キサン	6	1	8	50	4	118.6	45.9	38.9	98/2	99
実施例39 *5	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> I] <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム/キサン	6	8	1	50	4	69.5	18.2	19.3	98/2	99
実施例40	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> I] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0.01	メチルアルミニウム/キサン	6	8	1	80	8	94.9	57.1	17.8	95/5	95

\* 1 : 分子末端にビニル基を有するプロピレン低重合体。 \* 3 : アルミニウム当量でのミリモル。

\* 2 : 分子末端にビニリデン基を有するプロピレン低重合体。

\* 4 : 4-メチル-1-ベンゼンテノ-1。

\* 5 : 催化としてヘキサンを使用。

## (実施例41~44)

内容積1.2のオートクレーブに、トルエン400mL、前記実施例1の①で得られたメチルアルミニウム/キサンをアルミニウム当量で6ミリモル、およびビス(ベンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドと第4表に示す電子供与性化合物とを等モルづつ反応させて得られた反応生成物0.01ミリモル(ただし、ハフニウム原子としての換算値。)を順次加え、55°Cに昇温した。

次いで、オートクレーブ中に、水素を水素分圧が3kg/cm<sup>2</sup>Gになるように導入し、さらにプロピレンを連續的に導入して、プロピレン分圧を6kg/cm<sup>2</sup>Gに保持しつつ、温度55°Cの条件下に8時間、反応させた。

反応終了後、生成物を3規定の塩酸150mLを用いて脱灰し、プロピレン系低重合体の混合物を得た。

得られたプロピレン系低重合体の混合物について分析を行った。

結果を第4表に示す。

実験番号	反応時間 Hr	選択率 % #1/#2	選択率 % #4-MP-1	反応生成物の収量 (g)		
				三量体の 収量 (g)	二量体の 収量 (g)	全収量 (g)
実施例41	1/2	98/2	99.0	57.4	57.4	58.2
実施例42	2/2	98/2	99.0	57.6	57.6	58.2
実施例43	2/2	98/2	99.0	56.2	56.2	58.2
実施例44	2/2	98/2	99.1	57.4	57.4	58.2

\* 1 : 分子末端にビニル基を有するプロピレン低重合体。  
\* 2 : 分子末端にビニリデン基を有するプロピレン低重合体。  
\* 3 : プロピレン二量体収分中の4-メチル-1-ベンゼンテノ-1の重量%。

## 【発明の効果】

この発明によると、主として重合度が2～10であり、かつ分子末端にビニル基を有するプロピレン低重合体混合物またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの低重合体混合物を高い選択率で製造することができる。

したがって、この発明によれば、工業的に有用性の高い分子末端にビニル基を有するプロピレン低重合体またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの低重合体を効率良く製造することのできるプロピレン系低重合体の新規な製造方法を提供することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の方法を示すフローチャート図である。

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 福村直樹

第1図

## (A) 還移金属成分

$$(R_5C_5)_m \cdot M \cdot X_{4-m}$$

$R_5C_5$ : アルキル置換シクロ  
ペンタジエニル基

## (B) 有機金属成分

有機 Al

 $H_2O$ 

縮合

プロピレン系低重合体